

**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**Uporaba  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOAg}$  kao kalibracijskog standarda u metodi raspršenja X-  
zračenja pri malom kutu (SAXS)**  
**ZAVRŠNI RAD**

**Dalibor Barkić**

**130**

**Split, rujan 2012.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET, SPLIT  
Sveučilišni preddiplomski studij kemije**

**Uporaba  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOAg}$  kao kalibracijskog standarda u metodi raspršenja X-zračenja pri malom kutu (SAXS)**

**ZAVRŠNI RAD**

**Dalibor Barkić**

**130**

**Split, rujan 2012.**

*Rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju pod mentorstvom Dr.sc. Dražana Jozića, docenta u vremenskom razdoblju od svibnja do rujna 2012. godine.*

*Iskreno se zahvaljujem svom mentoru Dr.sc. Dražanu Joziću, na stručnoj pomoći, te dragocjenim uputama, savjetima i kritičkim komentarima koji su mi pomogli tijekom pisanja ovog završnog rada.*

*Posebnu zahvalnost upućujem svojoj obitelji i prijateljima na razumijevanju i velikoj podršci kroz ove tri godine.*

## **Zadatak završnog rada**

Zadatak završnog rada je primjena standarda  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOAg}$  (Srebrov(I) docosanaoate) kao kalibracijskog standarda za eksperimentalno dobivene slike raspršenja/difrakcije rendgenskog zračenja pri malom kutu (*engl.* Small Angle X-Ray Scatering, SAXS). Podatci za ovaj završni rad su prikupljeni na Sinhrotronu Trieste na Austrijskoj SAXS liniji. Podatci su prikupljeni pri eksperimentalnim uvjetima udaljenosti uzorak-detektor približno 1900 cm, energiji fotona od 8 keV (odnosno valnoj duljini  $\text{CuK}_{\alpha}=0,15418$  nm), uz korištenje dvodimenzijskog detektora Mar300 Image Plate (MarResearch).

## Sažetak

Primjena različitih instrumentalnih tehnika i metoda koje koriste rendgensko zračenje u svrhu istraživanja strukture i svojstava tvari je vrlo široko rasprostranjeno u znanstvenoj zajednici, a u zadnje vrijeme te tehnike i metode postaju i dio standardne opreme za pojedine industrije. U ovom radu biti će prikazan jedan od uobičajenih eksperimentalnih postava za difrakciju rendgenskog zračenja pri malim kutevima (SAXS) provedenoj na Austrijskoj SAXS liniji na Sinhrotronu Trieste (Elettra), uz poseban osvrt na primjenu kalibracijskih standarda.

Eksperimentalni postav u ovom mjerenu (na poziciji namijenjenoj za prihvatanje difrakcijskih maksimuma pri malom kutu) koristi detektor Mar300 Image Plate (MarResearch) postavljen na udaljenosti od cca. 1900 cm u odnosu na ispitivani uzorak. Energija korištenog zračenja je bila 8 keV što odgovara rendgenskom zračenju valne duljine CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ). Kao i u svim instrumentalnim tehnikama (i odgovarajućim metodama snimanja) koje se koriste pri analizi uzorka, prije samog mjerena nužno je provesti postupke instrumentalne kalibracije, kojom se osigurava što je moguće veća točnost i pouzdanost primijenjene metode na odgovarajućoj instrumentalnoj tehnici. Uobičajeni postupak kalibracije SAXS signala se provodi primjenom struktorno urešenih spojeva sa velikom jediničnom celijom, gdje se difrakcijski maksimumi javljaju u području veličina od 0,1 do 100 nm. U ovisnosti o eksperimentalnom postavu odnosno maksimalnoj rezoluciji postava kao i vrsti detektora koriste se različiti standardi kao što su  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOAg}$  (trivijalnog imena AgBeh), rep od štakora (zbog pravilne distribucije kolagena od kojeg je izgrađen), p-bromo benzojeva kiselina itd.

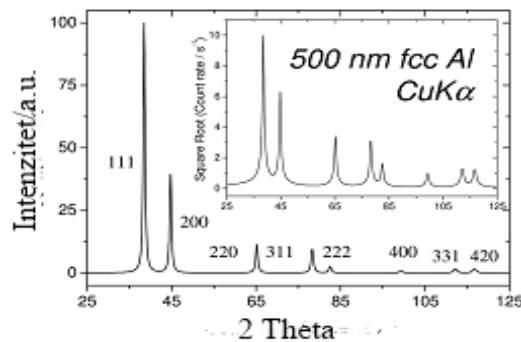
Kao rezultat kalibracije eksperimentalnog postava, primjenom gore navedenih standarda dobivaju se vrijednosti točne udaljenosti detektor-uzorak, kut nagiba detektora prema direktnom snopu rendgenskog zračenja kao i lateralni kut zakrivljenosti detektora (zakrivljenost u odnosu na horizontalnu ravninu). Samo pravilno provedena kalibracija osigurava pouzdanost u rezultate mjerena i omogućava primjenu svih ostalih potrebnih korekcija kao i daljnje analize eksperimentalno dobivenih signala na ispravan i pouzdan način.

## SADRŽAJ

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO .....	3
1.1. SIMETRIJA KRISTALA I KRISTALNIH STRUKTURA .....	3
1.1.1. Bravais-ove rešetke .....	4
1.1.2. Millerovi indeksi .....	5
1.2. Svojstva rendgenskih zraka.....	6
1.2.1. Priroda rendgenskih zraka .....	7
1.2.2. Izvor rendgenskog zračenja.....	8
1.2.3. Sigurnost pri radu s rendgenskim zračenjem.....	10
1.3. DIFRAKCIJA RENDGENSKIH ZRAKA .....	10
1.3.1. Comptonov efekt .....	10
1.3.2. Thomsonovo raspršenje rendgenskog zračenja .....	11
1.3.3. Interakcija rendgenskih zraka na elektronima.....	12
1.3.4. Interakcija rendgenskih zraka na atomima .....	13
1.3.5. Difrakcija na kristalu .....	14
1.4. Raspršenje X-zraka pri malom kutu.....	16
1.5. DETEKTORI RENDGENSKIH ZRAČENJA .....	19
1.5.1. Elektroničke fotoosjetljive ploče .....	20
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	22
2.1 SAXS eksperiment .....	22
3. REZULTATI I RASPRAVA .....	24
3.1. Obrada eksperimentalno dobivenih podataka na SAXS detektoru .....	24
4. ZAKLJUČAK.....	31
5. LITERATURA .....	32

## UVOD

Rendgenska difrakcija (*engl.* X-Ray diffraction, XRD) je nedestruktivna metoda kojom se određuje fazni sastav uzorka odnosno udjeli amorfne i kristalne faze, veličine kristala, faznih transformacija, kristalne strukture itd. Tehnike i metode rendgenske difrakcije se temelje na promatranju raspršenih rendgenskih zraka u funkciji upadnog kuta, polarizacije, valne duljine ili energije. Ovisno o struktturnom uređenju materijala kao i fizikalno kemijskim svojstvima postupak strukturne karakterizacije može se provesti metodom difrakcije na monokristalu odnosno difrakcije na polikristalnim uzorcima (praškastom uzorku) tzv. metodom difrakcije na prahu. [1]

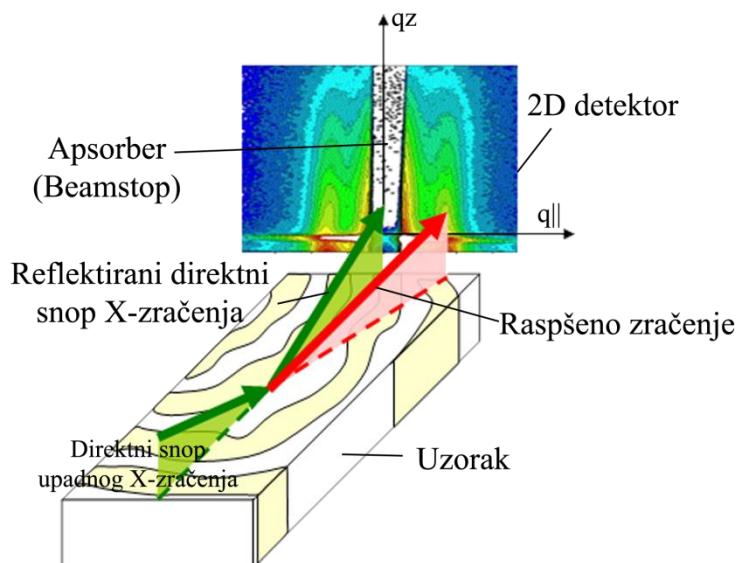


**Slika 1.** Difrakcijska slika plošno centrirane kubične rešetke aluminija

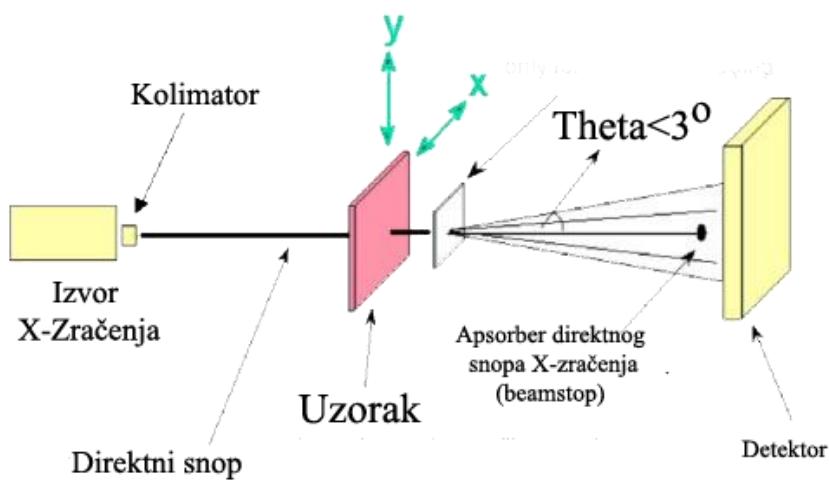
Metoda rendgenske difrakcije na prahu je vrlo često korištena metoda i u zadnje vrijeme sve više prisutna ne samo u znanstvenim laboratorijima, nego i u industriji kao standardna metoda. Drugi razlog široke primjene leži i u činjenici da vrlo često nije moguće pripremiti neki spoj u obliku monokristala, nego je riječ o različitim prahovima. Metoda difrakcije na prahu koristi se za određivanje faznog sastava na temelju različitih kristalografskih karakteristika tvari od kojih je uzorak sačinjen. Za razliku od difrakcije na prahu, metoda difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalu, koristi se za točno određivanje struktturnih uređenja svih vrsta kemijskih spojeva koje je moguće pripraviti u obliku monokristala kao što su npr. proteini, organometalni kompleksi, poluvodiči, supravodiči, tekući kristali itd.

U literaturi vrlo često se nailazi na različite skraćenice kao što su WAXS (*engl.* Wide Angle X-Ray Scattering) ili WAXD (*engl.* Wide Angle X-Ray Diffraction ) ili pak XRD (*engl.* X-Ray Diffraction). Sve navedene skraćenice upućuju na tehniku rendgenske difrakcije gdje se kao uzorak uglavnom koriste praškasti materijali iako pored njih mogu biti i istraživani gelovi, tekućine, tanki filmovi itd.. Zajedničko za sve ove tehnike je da pokrivaju široko kutno područje difrakcije uz moguću primjenu

različitih geometrijskih postavki, uzoraka (prah, tekućina, plin) kao i primjena različitih detektora. Za difrakciju, odnosno raspršenje pri malim kutovima susreću se skraćenice SAXS (*engl.* Small angle X-Ray scattering) odnosno GISAXS (*engl.* Grazing-incidence small-angle X-Ray scattering). Razlika u geometrijskoj postavki ove dvije navedene tehnike su u tomu što se SAXS koristi kao transmisija tehnika, a GISAXS kao refleksija tehnika (slika 2). SAXS je tehnika koja se u osnovi koristi za određivanje oblika i veličine čestica kao i strukturnih parametara u rasponu veličina od 0,1 do 100 nm. Karakteristična primjena GISAXS tehnike vezana je za samoorganizaciju i samouređenje tankih filmova na nanometarskoj razini.



a)



b)

**Slika 2.** Klasični prikaz geometrije za tehnike a) GISAXS (*engl.* Grazing-Incidence Small-Angle X-Ray Scattering) i b) SAXS (*engl.* Small Angle X-Ray Scattering)

## 1. OPĆI DIO

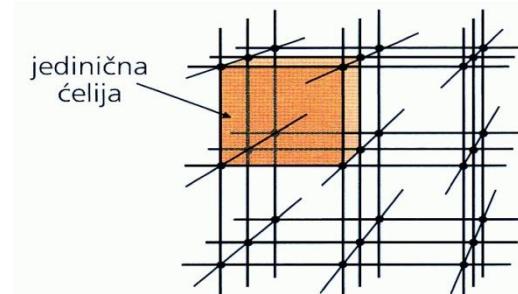
### 1.1. SIMETRIJA KRISTALA I KRISTALNIH STRUKTURA

Kristali su tvari u kojima su atomi, molekule ili ioni koji ih izgrađuju pravilno raspoređeni u prostoru po određenom uzorku koji se ponavlja u sve tri dimenzije.

Promatraljući kristal pod lupom, mogu se uočiti sjajne plohe koje se sijeku u bridovima, a bridovi se sijeku u kutevima. Prirodno oblikovane plohe kristala rezultat su pravilne unutarnje građe i rezultat su periodičnog ponavljanja unutar trodimenzijskog prostora najmanjeg strukturnog elementa, jedinične čelije. U svrhu karakterizacije i opisivanja nekog urešenja potrebno je definirati osnovne pojmove, kao što su:

- **prostorna rešetka** definira se kao uređenje točaka, tako da se svaka točka u nekoj čeliji nalazi u savršenoj jednakoj okolini i istoj orientaciji kao njoj ekvivalentna točka u bilo kojoj drugoj čeliji.
- **jedinična čelija** kristala definira se kao osnovni strukturni element točno određene geometrije i rasporedom atoma, molekula ili iona, a čijim se pravilnim ponavljanjem može ispuniti cijeli volumen kristala. Oznake koje se koriste za označavanje dimenzije jedinične čelije su  $a$ ,  $b$  i  $c$ , a označavaju se duljinom bridova koje tvore jediničnu čeliju (definiraju se sa tri najkraća nekomplanarna vektora), a kutevi među njima se označavaju sa  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ .
- **asimetrična jedinica** je osnovni objekt koji se ponavlja, a nalazi se u nekom simetrijskom odnosu prema bilo kojem drugom identičnom objektu u jediničnoj čeliji, i prema drugim jediničnim čelijama zbog translacije  $a$ ,  $b$  i  $c$ .

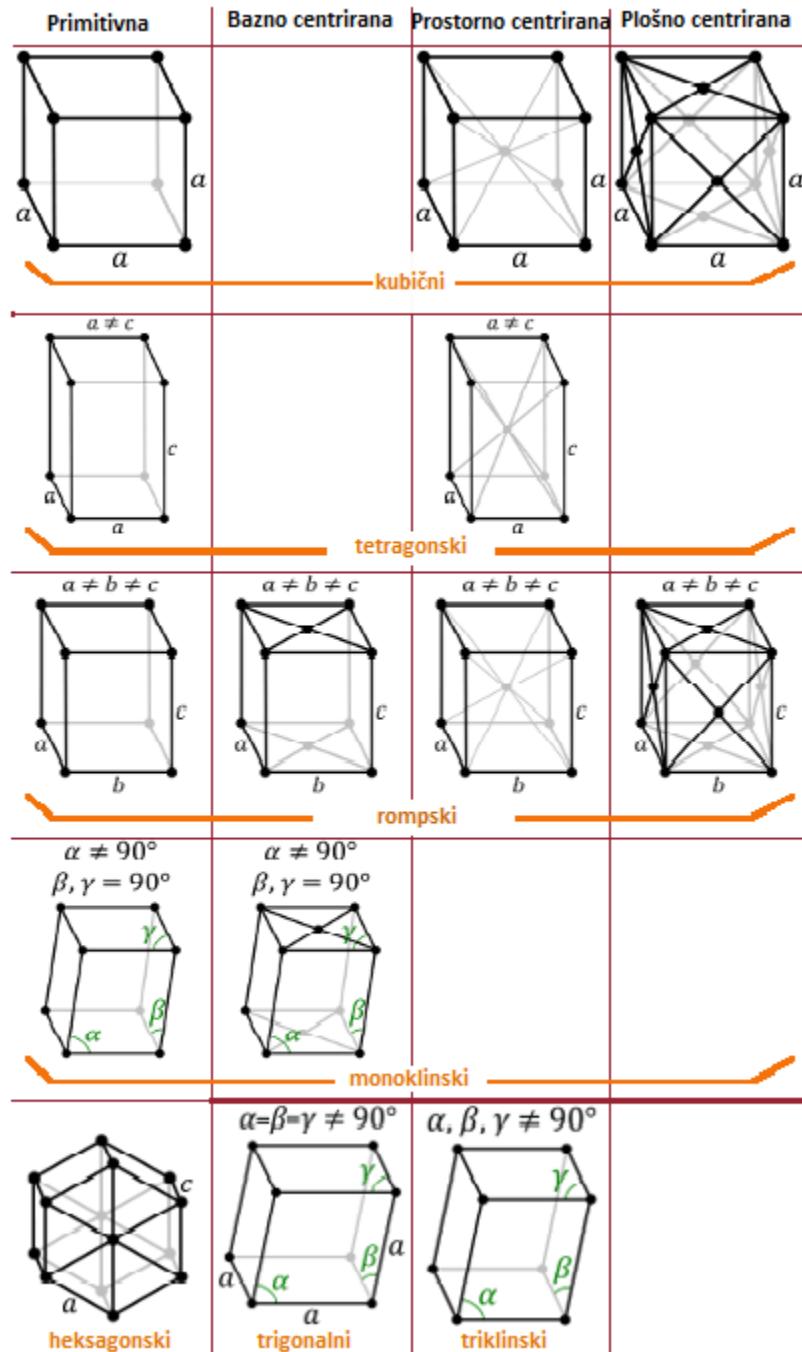
[2]



Slika 3. Trodimenzijska rešetka s naznačenom jediničnom čelijom kristalne rešetke [3]

### 1.1.1. Bravais-ove rešetke

Francuski kristalograf Auguste Bravais (1811. – 1863.) je ustanovio da se u prostoru može konstruirati samo četrnaest različitih kristalnih rešetki u sedam različitih kristalnih sustava, te da se svi kristalni materijali mogu uklopliti u jedan od ovih rasporeda (slika 4).



Slika 4. Bravaisove rešetke [4]

Svaki od sedam kristalnih sustava karakteriziran je određenim oblikom jedinične celije. Ako kristalografska baza nije primitivna, moguće je dodati neke točke

u rešetku tako da dobijemo podvrste pojedinih kristalnih sustava. Primitivne rešetke se označavaju s  $P$ , u svakom sustavu postoji primitivna Bravaisova rešetka. Dodatno, u kubičnom, tetragonskom i rompskom sustavu moguće su rešetke s dodatnom točkom u sredini svake čelije (prostorno centrirane rešetke, oznaka I). U kubičnom i rompskom sustavu pojavljuju se i plošno centrirane (F) rešetke kod kojih uz točke koje se nalaze u vrhovima čelije postoje i točke na sredini vanjskih ploha čelije. Rompski sustav dozvoljava i plošno centriranu rešetku kod koje se kao dodatne točke rešetke pojavljuju središta po dvije nasuprotne strane čelije (označavaju se sa A, B ili C). U monoklinskom sustavu, centriranje plohe C (001) daje novi tip rešetke (C).[5]

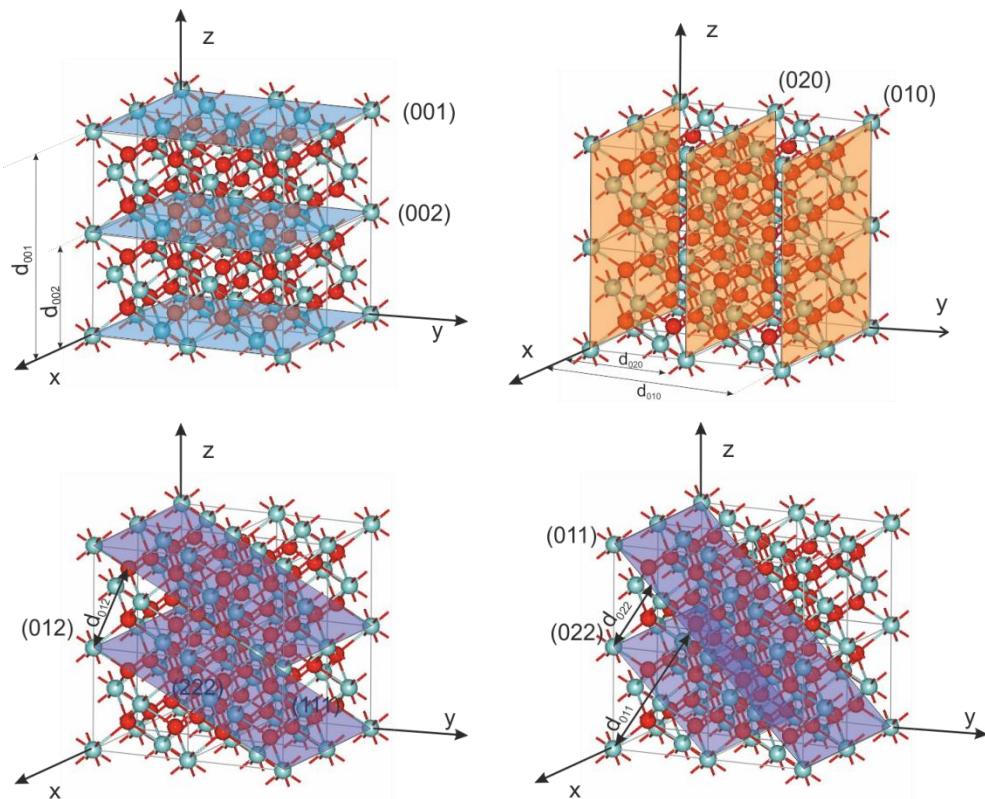
### 1.1.2. Millerovi indeksi

Kako svojstva kristala ovise o pravcu (smjeru) djelovanja vanjske pobude, razvijen je sustav označavanja kristalnih pravaca i ravnina s ciljem kraćeg i jednoznačnijeg definiranja smjerova. Ako su jedinične dužine tri osi koje definiraju jediničnu čeliju označene sa  $a$ ,  $b$  i  $c$  te ako ih promatrana ravnina siječe na rastojanjima od ishodišta na mjestima  $ma$ ,  $nb$  i  $pc$ , karakterističan odnos odsječka kojeg gradi promatrana ravnina je  $ma:nb:pc$ . Vrijednost  $m$ ,  $n$  i  $p$  mogu biti cijeli brojevi, ili razlomci ili čak i beskonačnost (ukoliko je jedna od osi paralelna s promatranom ravninom). Ove vrijednosti  $m$ ,  $n$  i  $p$  poznate su kao Weissovi parametri.[5]

Millerovi indeksi su recipročne vrijednosti (cijeli brojevi) odsječaka (Weissovih parametara) ( $a/h$ ,  $b/k$  i  $c/l$ ) koje ravnine odsjecaju na kristalografskim (koordinatnim) osima x, y i z (na trima neparalelnim bridovima jedinične čelije).

Osim toga, omjeri su bez razlomaka, jer se množe odgovarajućim brojem kako bi se dobili cijeli brojevi. Na primjer, ako su Weissovi parametari za danu plohu  $3a:3b:1c$  onda su recipročne vrijednosti ovih parametara  $1/3$ ,  $1/3$  i  $1$ , pa pomnoženi s 3 daju  $1$ ,  $1$ ,  $3$ . Miller je stavio ove brojeve bez zareza i unutar zagrade (113). To je tzv. Millerov indeks, i obično se čita „jedan jedan tri“, a ne stotrinaest. Ako bilo koji od ovih indeksa ima dvoznamenkasti broj kao  $1$ ,  $10$ ,  $2$ , zarezi se i dalje koriste. Millerovi indeksi također ne mogu sadržavati višekratnike i ako sadrže krate se njime. Na primjer, (336) se piše (112). Ako nijedna od osi nije presječena datom ravninom, onda će recipročna vrijednost beskonačnosti biti nula. Dakle,  $2a:2b:\infty c$  po Weissu će imati Millerove indekse  $(1/2, 1/2, 1/\infty)$  što je jednako (110). U principu, Millerov indeks se piše kao  $(hkl)$  gdje  $h$ ,  $k$ ,  $l$  odgovaraju recipročnim vrijednostima odsječaka, i svedeni su na najmanji zajednički nazivnik.  $(0kl)$ ,  $(h0l)$ ,  $(hk0)$  predstavljaju plohe paralelne s  $a$ ,  $b$  i

*c* osima. Millerovi indeksi kao što je  $(hhl)$  znači da  $h$  i  $k$  imaju iste vrijednosti. U tom smislu,  $(hhk)$  znači da su odsječci plohe  $a$ ,  $b$ , i  $c$  na istoj udaljenosti. Kada ravnina napravi presjek na negativni segment kristalografske osi, odgovarajući Millerovi indeksi će biti obilježeni negativnim znakom (crticom) iznad odgovarajućeg simbola. Na primjer,  $1\bar{1}\bar{3}$ , predstavlja plohu koja presijeca  $c$  osu na negativnom segmentu. Čita se „jedan, jedan, crtica tri“.[6]



**Slika 5.** Primjeri indeksiranja niza ravnina Millerovim indeksima na primjeru kristalne strukture  $\text{ZrO}$  koji kristalizira u kubičnoj krsitalnoj rešetci, i prostornoj grupi  $\text{Fm}3\text{m}$ .

## 1.2. Svojstva rendgenskih zraka

Wilhelm Conrad Röntgen, rođen 1845. godine u Lennepu u Njemačkoj, otkrio je 8. studenog 1895. godine dotad nepoznate zrake koje je nazvao X-zrakama, kada je pri izvođenju pokusa s katodnim zrakama u Crooksovoj cijevi, u zamračenoj sobi, opazio svjetlucanje fluorescentnog zastora. Ustvrdio je da zastor svjetluca iako je udaljen par metara od cijevi, pokrivene crnim kartonom, te je ustanovio da X-zrake prolaze kroz neke tvari, ioniziraju zrak kojim prolaze, izazivaju zacrnjenje fotografске ploče, te da se ne otklanjaju u magnetskom polju, za razliku od katodnih zraka.

Röntgenov rad je pobudio veliko zanimanje znanstvenika širom svijeta, a zrake nazvane imenom pronalazača nalaze ubrzo izuzetnu primjenu u medicini (dijagnostika, radioterapija), tehnicu (radiografija bez razaranja), kemijskoj, keramičkoj i farmaceutskoj industriji (odnos strukture i svojstava tvari), znanosti, fizici, kemiji, mineralogiji, biologiji (saznanja o strukturi i mikrostrukturi tvari na osnovi ogiba odnosno spektroskopije rentgenskih zraka), umjetnosti, arheologiji, kriminalistici i dr.

[1]

Za otkriće X-zraka Wilhelm Conrad Röntgen dobio je 1901. Nobelovu nagradu za fiziku te je tako postao prvi dobitnik ove prestižne nagrade.

### **1.2.1. Priroda rendgenskih zraka**

Rendgenske zrake su transverzalni, elekromagnetni valovi, poput vidljive svjetlosti, ali valnih duljina mnogo kraćih od vidljive svjetlosti. Valna duljina rendgenskih zraka iznosi od nekoliko nanometara do stotinki nanometara. Rendgenske zrake su nevidljive, a šire se pravocrtno i u vakuumu se kreću brzinom od  $3 \times 10^8$  m/s. Ne otklanjaju se u električnom i magnetnom polju, kao ni pri prolazu kroz bilo kakvu leću, ali ih se može zrcaliti na površini kristala. Pri prijelazu iz jedne tvari u drugu ne dolazi do loma rendgenskih zraka, ali može doći do pojave potpunog odbijanja od ravne plohe čvrste tvari, ako je kut između te plohe i rendgenskih zraka vrlo malen (osnova za GISAXS). Rendgenske zrake prodiru kroz tvari, a dubina prodiranja ovisi o vrsti tvari, njenom kemijskom sastavu, te o energiji rendgenskih zraka. Rendgenske zrake izazivaju fluorescenciju, fosforescenciju i ionizaciju; te izbijaju elektrone atoma u tvari kojom prolaze. Prolaskom kroz tvar rendgensko zračenje oslabi uz različite interakcije (ovisno o valnoj duljini). Općenito, apsorpcija rendgenskih zraka je veća u tvari s atomima većeg rednog broja. [1] Prolazom kroz tkivo živih bića rendgenske zrake mogu oštetiti stanice tkiva što u radioterapiji čini osnovu u radu i liječenju bolesnih stanica. Uzrok slabljenja rendgenskih zraka pri prolasku kroz materiju čine dva fizička fenomena:

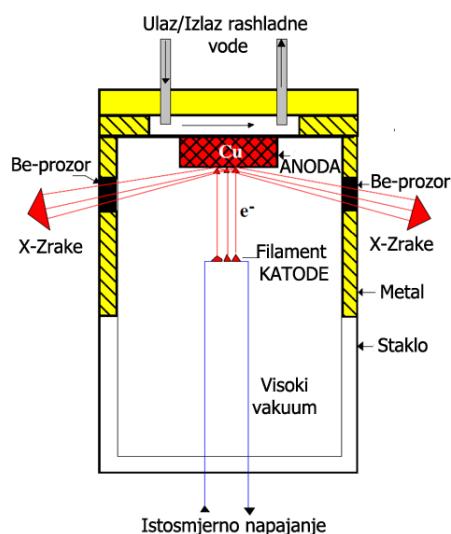
- apsorpcija
- rasipanje rendgenskih zraka.

Kad primarna rendgenska zraka pogodi jedan od elektrona u atomske orbiti, ona jedan dio svoje energije potroši na otcjepljivanje tog pogodenog elektrona, a drugi dio predaje izbačenom elektronu kao kinetičku energiju, pa izbačeni elektron dalje nastavlja put kao fotoelektron. [7]

### 1.2.2. Izvor rendgenskog zračenja

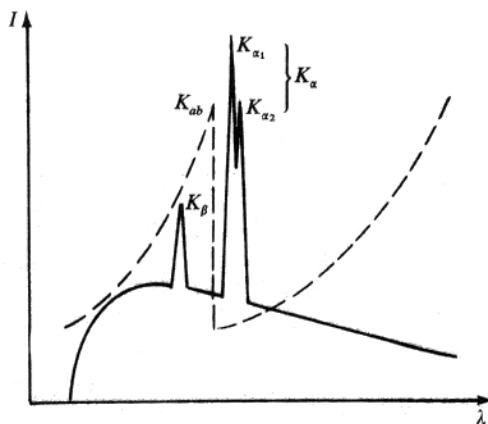
Rendgenske zrake nastaju kao rezultat energijskih prijelaza elektrona. Dva su mehanizma poznata: kočenje brzih elektrona (kontinuirano zračenje) i popunjavanje praznina (vakancija) u nižim elektronskim orbitalama skokom elektrona sa više na nižu orbitalu (karakteristično zračenje). Rendgenske zrake, budući da su elektromagnetsko zračenje, predstavljaju dio elektromagnetskog spektra kraćih valnih duljina i veće energije u odnosu na radiovalove, ultravioletno zračenje, infracrveno zračenje itd.[2] Rendgenske zrake koje se koriste kod difrakcije nalaze se u rasponu valnih duljina od 0,5 do 2,5 Å dok je vidljiva svjetlost reda 6000 Å. [8]

Rendgenske zrake na laboratorijskim difraktometrima proizvode se u rendgenskoj cijevi. Rendgenska cijev je u osnovi, vodom hlađena, evakuirana cijev s dvije elektrode. Katoda služi kao izvor elektrona, a anoda (metalna prepreka) ili antikatoda služi kao meta u koju udaraju brzi elektroni.



**Slika 6.** Rendgenska cijev sa rotirajućom anodom

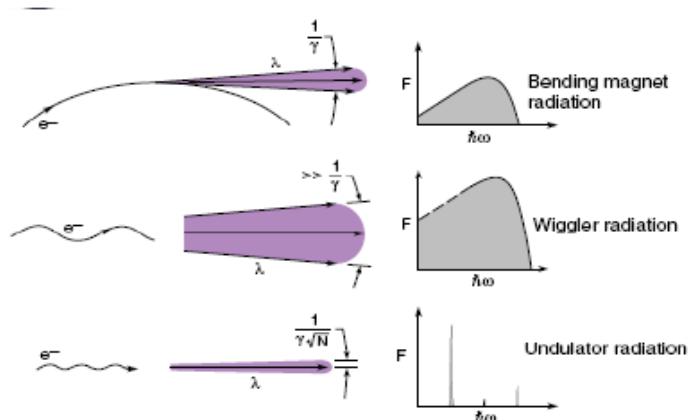
Samo mali dio energije snopa elektrona se transformira u rendgenske zrake, a najveći dio prelazi u toplinu. Anodu je stoga potrebno hladiti. Usljed međudjelovanja s elektronskim oblacima atoma u anodi upadni elektroni se usporavaju, te zrače elektromagnetske valove, rendgenske zrake. Tako nastaje tzv. kontinuirani spektar rendgenskih zraka. Dio upadnih elektrona dovoljne energije izbija pak elektrone iz unutarnjih staza u atomima anode. Ta prazna mjesta popunjavaju elektroni preskokom sa staza veće energije, te se pritom emitiraju rendgenske zrake diskretne energije (određene valne duljine) koja je jednaka razlici energija dviju staza. To je tzv. karakteristično rendgensko zračenje.



**Slika 7.** Izdvajanje karakterističnog zračenja iz spektra primjenom metala koji imaju apsorpcijski brid u području pogodnom za propuštanje  $K\alpha$  zračenja.

U kristalografskoj uobičajeno se koriste monokromatska zračenja, što se postiže umetanjem filtera u obliku tankih metalnih listića od čistih elemenata s atomskim brojem Z-1 ili Z-2 u odnosu na atomski broj Z elementa od kojeg je načinjena anoda.

Rendgenske zrake mogu se također proizvesti u uređajima kao što su sinhrotroni gdje se kao injekcijski dio koriste linearni akceleratori, a daljnje ubrzanje elektrona se odvija u jakim magnetskim poljima tzv. „storage ringu“ (prstenu sinhrotorna) primjenom jakih četveropolarnih i šesteropolarnih magneta. Skretanjem ovakvih ubrzanih elektrona sa njihove kružne putanje uporabom različitih umetnutih uređaja (slika 8) u sinhrotronском prstenastom spremniku proizvode se rendgenska zračenja različitih valnih duljina. Valna duljina i producirani spektar ovisi o vrsti uređaja koji se koristi za skretanje ubrzanih elektrona. [1]



**Slika 8.** Primjena zakretnih magneta, Wiggler-a i Undulator-a kao umetnutih uređaja u sinhrotronski prsten za generiranje X-zračenja

### **1.2.3 Sigurnost pri radu s rendgenskim zračenjem**

Rendgenske zrake oštećuju tkivo jer je to ionizirajuće zračenje. Zrake koje se koriste u kristalografiji su neprodorne, meke, što znači da se lako apsorbiraju i time izazivaju trajna oštećenja kože čak pri kratkotrajnom izlaganju. Zrake koje se koriste u dijagnostičkoj medicini su kraćih valnih duljina, dakle tvrde i prodornije pa ne uzrokuju trenutna oštećenja.

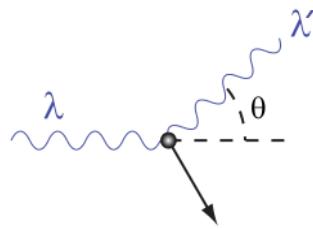
U životom tkivu rendgenske zrake protoniraju DNA i tako dolazi do oštećenja genetskog koda. Drugi efekt da rendgenskih zraka je oslobođanje radikala ne samo kod velikih molekula nego još važnije kod malih molekula, npr. kod molekula vode. Slobodni radikali putuju po životom tkivu, a kako su vrlo reaktivni, izazivaju daljnja oštećenja. Poznate su profesionalne bolesti osoblja zaposlenog uz rendgenske uređaje: opekomine, anemija, leukemija i drugi oblici raka. [2]

## **1.3. DIFRAKCIJA RENDGENSKIH ZRAKA**

Difrakcija rendgenskih zraka na kristalu je rezultat međudjelovanja rendgenskih zraka i elektrona atoma. Rendgenska zraka na svom putu kroz kristal predaje energiju elektronima u atomima i atomi regeneriraju primljenu energiju i zrače je u obliku elektromagnetskih valova iste valne duljine i to u svim smjerovima. Međusobnom interferencijom generiranih elektromagnetskih valova dolazi do konstruktivne odnosno destruktivne interferencije što dovodi do pojave pojačanja odnosno gašenja refleksa. [9]

### **1.3.1. Comptonov efekt**

Comptonovo raspršenje ili Comptonov efekt, je smanjenje energije odnosno porast valne duljine fotona X-zraka pri interakciji s tvari. Povećanje valne duljine se zove Comptonov pomak. Comptonov efekt uočio je Arthur Holly Compton 1923., za što je dobio Nobelovu nagradu 1927. Iako postoji i nuklearno Comptonovo raspršenje pod Comptonovim raspršenjem podrazumijevamo interakciju koja uključuje samo elektrone u atomu. Dakle, Comptonov efekt se događa kad se upadni foton odbije ili rasprši na elektronu. Izlazni foton ima manju energiju od upadnog fotona i to za iznos koji je prenesen pogodenom elektronu, i kreće se u različitom smjeru od smjera upadnog fotona i smjera elektrona.



**Slika 9.** Comptonovo raspršenje [10]

Ta pojava je važna jer ukazuje na činjenicu da se svjetlost ne može objasniti samo kao valni fenomen. U Comptonovom eksperimentu svjetlost se ponaša kao struja čestica čija energija je proporcionalna s frekvencijom. Interakciju između visokoenergetskih fotona i elektrona promatramo kao elastični sudar u kojem foton dio energije predaje elektronu (čija je kinetička energija prije sudara nula), a ostatak energije foton emitira pod kutem  $\theta$  u odnosu na smjer ulaznog zračenja tako da je ukupna količina gibanja sustava konstantna. Comptonovo raspršenje se pojavljuje u svim materijalima, većinom s fotonima energija od otprilike 0,5 do 3,5 MeV. Za ovakvo raspršenje vrijede zakoni neelastičnog sudara fotona s elektronom, što rezultira Comptonovom jednadžbom:

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos\theta) \quad (1)$$

$\lambda' - \lambda$  ( $\Delta\lambda$ ) - razlika između upadnog i raspršenog vala (promjena valne duljine) ( $\text{\AA}$  ili nm)

$\lambda$  - valna duljina fotona prije raspršenja ( $\text{\AA}$  ili nm)

$\lambda'$  - valna duljina fotona poslije raspršenja ( $\text{\AA}$  ili nm)

$\theta$  - kut raspršenja fotona ( $^\circ$ )

$h$  - Planckova konstanta ( $h=6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ )

$c$  - brzina svjetlosti ( $c=2,98 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$ )

$m$  - masa elektrona ( $m_e=9,10 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ )

Ovakav efekt se može opaziti samo kod primjene zračenja visoke energije zračenja reda veličine X-zračenja.[11]

### 1.3.2. Thomsonovo raspršenje rendgenskog zračenja

Koherentno raspršenje može se zamisliti kao proces apsorpcije upadnog zračenja i sukcesivne ponovne emisije zračenja u svim smjerovima. Atom koji se nalazi u snopu rendgenskih zraka, ponaša se kao da je točkasti izvor raspršenog rendgenskog zračenja. Rendgensko zračenje je ustvari elektromagnetski val, koji pobuđuje električki nabijene čestice na koje nailazi. Ako se na putu rendgenskog vala nalazi jedan elektron, taj će

elektron biti prisiljen na vibracije zbog promjenljivog elektromagnetskog polja rendgenskog zračenja. Takve oscilacije uključuju ubrzanja i usporenja elektrona.

Poznato je da ubrzana električki nabijena čestica postaje izvor elektromagnetskog zračenja, a budući da elektron oscilira u fazi s rendgenskim valom, on postaje izvor elektromagnetskog zračenja iste frekvencije (iste valne duljine kao i početni EM val). Ovakva interakcija elektrona i rendgenske zrake zove se raspršenje rendgenske zrake na elektronu. Thomsonovo raspršenje je koherentno, u smislu da postoji dobro definirana promjena faze između upadnog i raspršenog zračenja.

### 1.3.3. Interakcija rendgenskih zraka na elektronima

Kada se elektromagnetski val sudari s elektronom, vektor oscilirajućeg električnog polja provočira oscilirajuću akceleraciju. Klasična elektromagnetska teorija nam kazuje da ubrzana nabijena čestica emitira elektromagnetsko zračenje. Međutim, taj proces može biti opisan kao apsorpcija i sukcesivna ponovna emisija zračenja. Ako k tomu upadno zračenje ima precizan smjer, raspršeno zračenje će biti emitirano u svim smjerovima. U jednostavnom slučaju kada je upadno zračenje jedan jedini val, kontinuirani i monokromatski (tj. polarizirano zračenje), ubrzanje elektrona će pretrpeti harmoničke oscilacije pa će emitirano zračenje očito imati istu frekvenciju kao upadno zračenje (tj. energija se ne gubi). Opisana teorija može se poopćiti na slučaj nepolariziranog upadnog zračenja. Tada je intenzitet zračenja raspršenog pod kutem  $2\theta$  u odnosu na upadno potpuno nepolarizirano zračenje:

$$I_{2\theta} = I_0 \frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \left\{ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 m} \right\}^2 \quad (2)$$

$I_0$ - intenzitet zračenja (upadnog snopa) (Sv=J/kg)

$e$ - naboj elektrona ( $e = -1,6 \cdot 10^{-19}$  C (As))

$\epsilon_0$ - permitivnost vakuma ( $\epsilon_0 \approx 8,8542 \dots \cdot 10^{-12}$  Fm $^{-1}$ )

$c$ - brzina svjetlosti ( $c = 2,99 \cdot 10^8$  ms $^{-1}$ )

$m$ - masa elektrona ( $m_e = 9,10 \cdot 10^{-31}$  kg)

Faktor  $(1/2)(1+\cos^2 2\theta)$  naziva se faktor polarizacije. Izraz  $1/m^2$  pokazuje da samo elektroni mogu raspršiti rendgenske zrake (proton ima istu količinu naboja kao i elektron, ali masa mu je 1837 puta veća od mase elektrona i na taj način intenzitet zračenja postaje zanemariv).

U svim procesima, koji se odnose na raspršenje rendgenskih zraka, elektroni su vezani u atomu, pa se prema tome treba analizirati proces raspršenja na skupu elektrona, koji

pripadaju nekom atomu. Atom se sastoji od pozitivne jezgre i elektronskog omotača. Zbog velike mase jezgre, njezin doprinos pri raspršenju rendgenskog vala na atomu može biti zanemaren. Ipak, svaki elektron iz omotača raspršuje rendgenski val, pa atom kao cjelina raspršuje rendgenske valove ovisno o broju elektrona koji se nalaze u atomu. Dakle, intenzitet raspršenog zračenja  $I_{2\theta}$  varira sa smjerom raspršenja, tj. s kutom  $2\theta$  između upadnog i raspršenog zračenja, a ovisi i o intenzitetu  $I_0$  upadnog zračenja. [2]

#### 1.3.4. Interakcija rendgenskih zraka na atomima

Promatraju se elektroni koji više nisu slobodni, nego vezani u dobro definirana energijska stanja – atome, a atomi su vezani u molekule. Budući da se ti elektroni nalaze u diskretnim energijskim stanjima, Thomsonovo raspršenje će se događati bez promjene energije, dok će Comptonovo raspršenje odgovarati određenim energijskim skokovima (prijelazu iz jednog u drugo energijsko stanje ili ionizaciji). Obje ove vrste raspršenja imaju ulogu pri raspršenju rendgenskih zraka na atomu. Amplituda raspršena na cijelom atomu dobije se zbrajanjem svih amplituda dobivenih na pojedinim elektronima iz atoma.

Da bi se ustanovila relativna važnost pojedine vrste raspršenja, trebalo bi dobro razmotriti kvantnomehanički pristup procesu raspršenja. Moguće je pronaći amplitudu koherentno raspršenog vala smatrujući da je naboj elektrona raspodijeljen u prostoru i da nije lokaliziran u jednoj točki. Rješenje valne jednadžbe za jedan elektron u atomu daje nam valnu funkciju iz koje se dobiva raspodjela elektronske gustoće.

Potrebno je razmotriti:

- a) atomski i
- b) temperaturni faktor raspršenja.

a) **Atomski faktor** raspršenja se definira kao omjer između amplitude vala raspršenog koherentno na jednom atomu u mirovanju i amplitude raspršene na jednom elektronu postavljenom u centru tog atoma. Kad bi cijeli atom bio koncentriran u toj jednoj točki, onda bi bilo  $f = Z$ , odnosno bio bi jednak atomskom broju ili broju elektrona u omotaču. Ali, atom ima promjer usporediv s duljinom vala rendgenskih zraka, pa zbog toga sekundarni valovi raspršeni na elektronima koji se nalaze na različitim mjestima u prostoru omotača nisu u fazi, te se u nekim smjerovima oslabljuju, a u nekim pojačavaju. Rezultat je da efikasnost raspršenja ovisi o  $(\sin\theta) / \lambda$  i o elektronskoj gustoći u atomu. Ako dodijelimo svakom atomu njegovu vrijednost faktora raspršenja, možemo svaki atom smatrati jedinkom na kojoj se raspršuje rendgenski val.

- b) **Temperaturni faktor** - promjene temperature utječu na termalno gibanje atoma, a ono opet utječe na intenzitet raspršenog zračenja. 1914. g. Debye je pokazao da termalno gibanje atoma uzrokuje smanjenje intenziteta za faktor  $e^{-B(\sin\Theta/\lambda)^2}$ , gdje je  $B = 8 \pi^2 \langle u^2 \rangle \beta$ , a veličina  $\langle u \rangle$  je srednje odstupanje atoma duž normale na reflektirajuću ravninu. OštRNA refleksa se pritom ne mijenja.

Veliki temperaturni faktor uključuje brzi pad intenziteta s Braggovim kutem  $\theta$  i prema tome ograničava rezoluciju strukture. Veličina B određuje se empirijski i može se uzeti kao gruba aproksimacija, jer rezultat je ne samo termalnog gibanja, nego i raznih drugih faktora kao što je statički nered, loše skaliranje mjernih veličina, apsorpcija, nedovoljno točne krivulje atomskih faktora raspršenja itd. [2]

### 1.3.5. Difrakcija na kristalu

Za raspršenje/difrakciju na kristalu nužno je uzeti u obzir raspršenje na nizu atoma od kojeg je kristal izgrađen, a koji su pravilno raspoređeni u rešetki nekog kristala. Kada X-zračenje padne na rešetku, tada svaki element rešetke (atom) djeluje kao izvor novog „kuglastog“ vala. Konstruktivnom odnosno destruktivnom interferencijom ovih valova kao rezultat nastaju određeni signali (u slučaju konstruktivne interferencije) pri određenim kutovima difrakcije odnosno pogašenja u slučaju destruktivne interferencije (nema signala). Intenzitet raspršenog snopa imat će uvijek jedan maksimum u smjeru upadnog snopa (primarno zračenje, nije rezultat difrakcije nego je rezultat transmisije X-zraka kroz tvari), pored njega ukoliko je materijal strukturno uređen mogu postojati i sporedni maksimumi. Pojavljivanje sporednih maksimuma (difrakcijske slike) moguće je u onim smjerovima u kojima je udaljenost na  $hkl$  ravninama kristala tolika da je nakon raspršenja između valova razlika u valnoj duljini jednaka cijelom broju valnih duljina (uvjet konstruktivne interferencije valova  $\Delta\lambda = 1\lambda, 2\lambda, 3\lambda \dots n\lambda$  valnih duljina). Tako govorimo o pojavljivanju difrakcijskih maksimuma u difrakcijskoj slici u kojima se difrakcijski maksimumi navode kao maksimumi prvog, drugog, trećeg odnosno  $n$ -tog reda. Registrirani maksimum u smjeru upadnog snopa je nultog reda i ne potječe od difrakcije sa kristala nego od primarnog snopa.

Bragg je 1912. uočio da je difrakcija slična običnoj refleksiji. Izveo je jednadžbu u kojoj se difrakcija tretira kao „reflektiranje“ na ravninama kristalne rešetke:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (3)$$

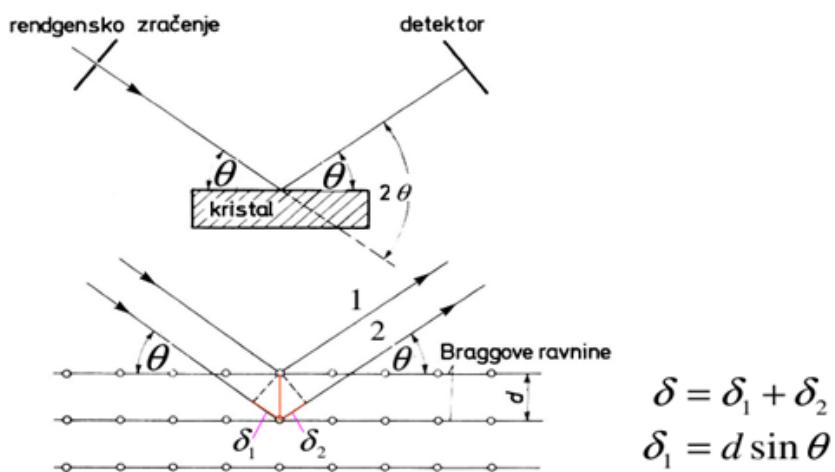
Gdje je:

$\theta$  - kristalografski kut, između upadne zrake i ravnine uzorka

$2d \sin(\theta)$  - razlika u putu između zraka reflektiranih na susjednim ravninama

$\lambda \leq 2d$  - uvjet za valnu duljinu

Braggov zakon nam daje uvjet konstruktivne interferencije tj. stvaranja difrakcijske slike.



**Slika 10.** Difrakcija kao reflektiranje na mrežnim ravninama kristala

U izvodu Braggovog zakona, pretpostavljeno je da elektronska gustoća leži u ravninama prikazanim na slici 10. U stvarnim kristalnim sustavima, elektronska gustoća je raspodijeljena posvuda u jediničnoj celiji i ne leži u zasebnim ravninama.

Proces reflektiranja je opisan pomoću upadne i reflektirane zrake. Obje ove zrake se nalaze pod kutem  $\theta$  prema nepomičnoj kristalnoj ravnini. Također se ista stvar može promatrati tako da je smjer upadne zrake nepromjenljiv i da dolazi pod kutem  $\theta$  na ravninu, a da se od te ravnine reflektira tako da upadna i reflektirana zraka čine kut  $\theta$ . Opisujući difrakciju kao reflektiranje rendgenskih zraka na mrežnim ravninama unutar kristala, Bragg je pokazao da su parametri  $\sin(\theta)$  i  $d$  međusobno obrnuto proporcionalni. Svakom skupu mrežnih ravnina u kristalu danog razmaka  $d_{hkl}$  pripada u pravilu jedan difrakcijski maksimum/refleks pod "Braggovim kutom  $\theta_{hkl}$ ". Pomoću Braggove

jednadžbe, zaključuje se da tri veličine koje ulaze u jednadžbu, tj.  $\lambda$ ,  $d_{hkl}$  i  $\theta$ , međusobno nisu neovisne. [12]

Kut  $\theta$  predstavlja mjeru devijacije difraktiranog snopa prema upadnom snopu, a  $d$  predstavlja udaljenost između mrežnih ravnina u kristalu; stoga kut  $\theta$  je za velike udaljenosti malen (difrakcijska slika zgasnuta), a za male udaljenosti velik (difrakcijska slika proširena). Budući da je interpretacija difrakcije na kristalu otežana, jer je kut  $\theta$  obrnuto proporcionalan vrijednosti  $d$ , razvijena je ideja recipročne rešetke. Konstrukcija se bazira na veličini  $1/d_{hkl} = 1/\lambda 2\sin \theta$ .

#### 1.4. Raspršenje X-zraka pri malom kutu

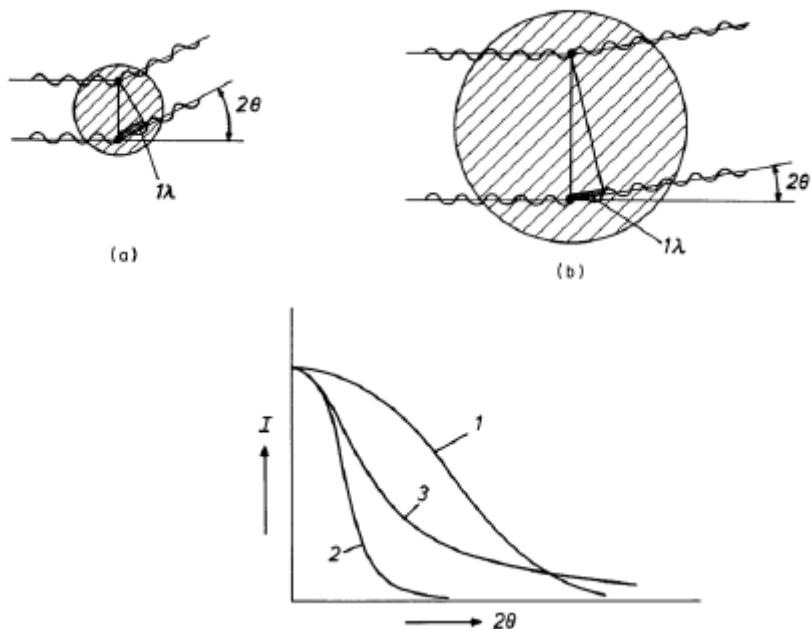
Analiza raspršenja X-zračenja pri malom kutu (*engl. Small angle X-Ray Scattering (SAXS)*) koristi se za analizu značajki čestica koloidnih dimenzija. Bilo koji raspršujući proces je karakteriziran sa recipročnim zakonom koji daje inverziski odnos između veličine čestica i kuta raspršenja. Dimenzije koloida su znatno veće u odnosu na valnu duljinu, na primjer X-zračenja ( $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ), a koje čini kutno područje raspršenja odgovarajuće malim. Za razliku od difrakcije X-zračenja, SAXS je kontrastna metoda gdje je signal raspršenja uvijek prisutan u svim difrakcijskim tehnikama i pojavljuje se pri malim kutovima, a potječe od razlike u prosječnoj elektronskoj gustoći,  $\Delta\rho(r)$ , promatranih molekula  $\rho(r)$  i otapala  $\rho_s$  ( $\sim 0,33 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$  za čistu vodu>):

$$\Delta\rho(r) = \rho(r) - \rho_s \quad (4)$$

Kao predmet istraživanja vrlo su pogodni amorfni materijali, koloidi, polimeri, nanokompozitni materijali, proteini, lipidi itd., a sam eksperiment se može provesti uz korištenje uzorka u obliku tekućina, krutina i plinova. Npr. kod sustava proteina koji imaju prosječnu elektronsku gustoću od  $\sim 0,44 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ , zbog velike vrijednosti razlike u elektronskoj gustoći ( $\Delta\rho(r)$ ) (proteina i pufera), u puferskim otopinama dolazi do pojavljivanja signala u krivuljama raspršenja dobivenih na SAXS-u. Rezultati koji se mogu dobiti ovakvim eksperimentima SAXS tehniku čine posebno interesantnim za određivanje RNA i DNA struktura, koje imaju visoki kontrast za razliku od proteina. U praksi se podatci na proteinima prikupljaju snimanjem pufer otopina (za istraživanje proteina, a u drugim slučajevima otapala), a potom samog uzorka. Oduzimanjem raspršenja pufera od krivulje raspršenja koji potiče od ispitivanog uzorka (smjesa pufera i proteina) daje raspršenje koje dolazi od ispitivane vrste npr. makromolekule proteina.

Oduzimanje raspršenja praznog uzorka (odnosno pufera, otapala) mora biti napravljeno što je moguće preciznije i točnije da bi se mogla uočiti i izdvojiti razlika u magnitudi od čak preko tri reda veličine. Pored ove „grube“ korekcije postoji još cijeli niz korekcija koje se nužno moraju sprovesti na mjerenim podatcima i ovise o vrsti eksperimenta kao i sustavu koji je predmet istraživanja.

Proces raspršenja može se vizualizirati na način da kada X-zračenje kao elektromagnetski val prolazi kroz uzorak, u interakciji sa tvari dolazi do rezonancije elektrona sa frekvencijom jednakoj X-zrakama, a kao rezultat gibanja elektrona dolazi do ponovne emisije koherentnog sekundarnog zračenja koje također međusobno interferiraju. Ukoliko se prepostavi da su raspršeni valovi sa dvije označene točke (na slici 11a) pod kutom  $2\theta$ , imaju razliku u putu jednaku cijelom broju valnih duljina upadnog X-zračenja ( $1\lambda$ ), ostvaruje se uvjet za konstruktivnu interferenciju. Iz ovoga primjera je vrlo jednostavno uočiti da ukoliko se uključe sva raspršenja sa svih točki (elektrona), superpozicija valova sa svim mogućim faznim razlikama će u osnovi voditi gubitku signala u smjeru  $2\theta$ , donosno rezultat će biti destruktivna interferencija. Međutim ukoliko promatramo manji kut raspršenja, fazna razlika postaje manja i vodi tomu da valovi počinju poticati jedan drugoga na konstruktivnu interferenciju. Maksimalni iznos raspršenja biti će uočen u smjeru nultog kuta raspršenja, gdje su svi valovi u fazi (direktni snop). Ukoliko se kao predmet istraživanja nalazi veća čestica (slika 11b) u ovomu slučaju fazna razlika od  $1\lambda$  pojavljuje se već pri manjim kutovima nego kod malih čestica i krivlja raspršenja (2 na slici 11) je uža u odnosu na krivulju raspršenja karakterističnu za malu česticu (1 na slici 11).



**Slika 11.** Proces raspršenja X-zračenja na sitnim česticama a) kao i velikim česticama b) te profil krivulja raspršenja u jednodimenzijskom grafu ovisnosti intenziteta raspršenja ( $I$ ) o kutu raspršenja ( $2\theta$ ) (krivulje raspršenja sa: 1-malih čestica, 2-velikih čestica, 3-čestica srednje veličine)

$I(q)$  je funkcija momenta prijenosa  $q = (4\pi \sin \theta)/\lambda$ , gdje je  $2\theta$  kut raspršenja (kao i u kristalografskoj uporabi), a  $\lambda$  je valna duljina upadnog X-zračenja. U različitim radovima mogu se pronaći oznake  $s$  i  $h$  koje mogu biti upotrijebljene za označavanje momenta prijenosa ( $q$ ). Uvođenje drugih oznaka za momente prijenosa unosi dodatnu zbumujuću situaciju jer su momenti drugačije definirani i to kao  $S = (2\sin \theta)/\lambda$  pa je  $q = 2\pi S$ , a drugo što se često drugačije označava je kut raspršenja  $\theta$  češće nego  $2\theta$ . Međutim svaka od ovih definicija je jednaka, i sporazumom su definirane ali u radovima nužno moraju biti i definirane. U ovom radu će biti korištena  $q$  vrijednost sa kutom raspršenja  $2\theta$ . Jedinica momenta raspršenja je inverzna jedinici upotrijebljene valne duljine izražena u  $\text{\AA}^{-1}$  ili  $\text{nm}^{-1}$ , a njena vrijednost je mjera promjene smjera gibanja fotona koji prolaze kroz uzorak. Usporedbom sa Bragg-ovim zakonom u kristalografskoj uporabi  $q = 2\pi/d$ , gdje je  $1/d$  recipročna rezolucija. Bez obzira na valnu duljinu upadnog zračenja, ovisnost  $I(q)$  o  $q$  treba biti jednaka za isti uzorak, osim za valne duljine gdje se događa anomalno raspršenje na atomu u samom uzorku. Za razliku od difrakcije X-zračenja korištenog u kristalografskoj uporabi, gdje difrakcija daje jasnu mjeru kvalitete, kod SAXS-a se može znatno teže potvrditi da li su mjerene krivulje raspršenja dovoljno dobre za daljnju analizu.

Općenito ovo je još uvijek neriješen problem, međutim postoje neke empirijske smjernice za procjenu kvalitete podataka. [13]

## 1.5. DETEKTORI RENDGENSKIH ZRAČENJA

Rendgenske zrake se mogu detektirati uz pomoć različitih detektora koji koriste različite metode registracije difrakcije slika, pa tako detektori mogu biti:

- luminiscentni materijali upotrijebljeni kod scintilacijskih brojila i fluorescentnih zastora
- fotografski film
- detektori koji rade na principu ionizacije plinova
- elektroničke fotoosjetljive ploče
- area detektori

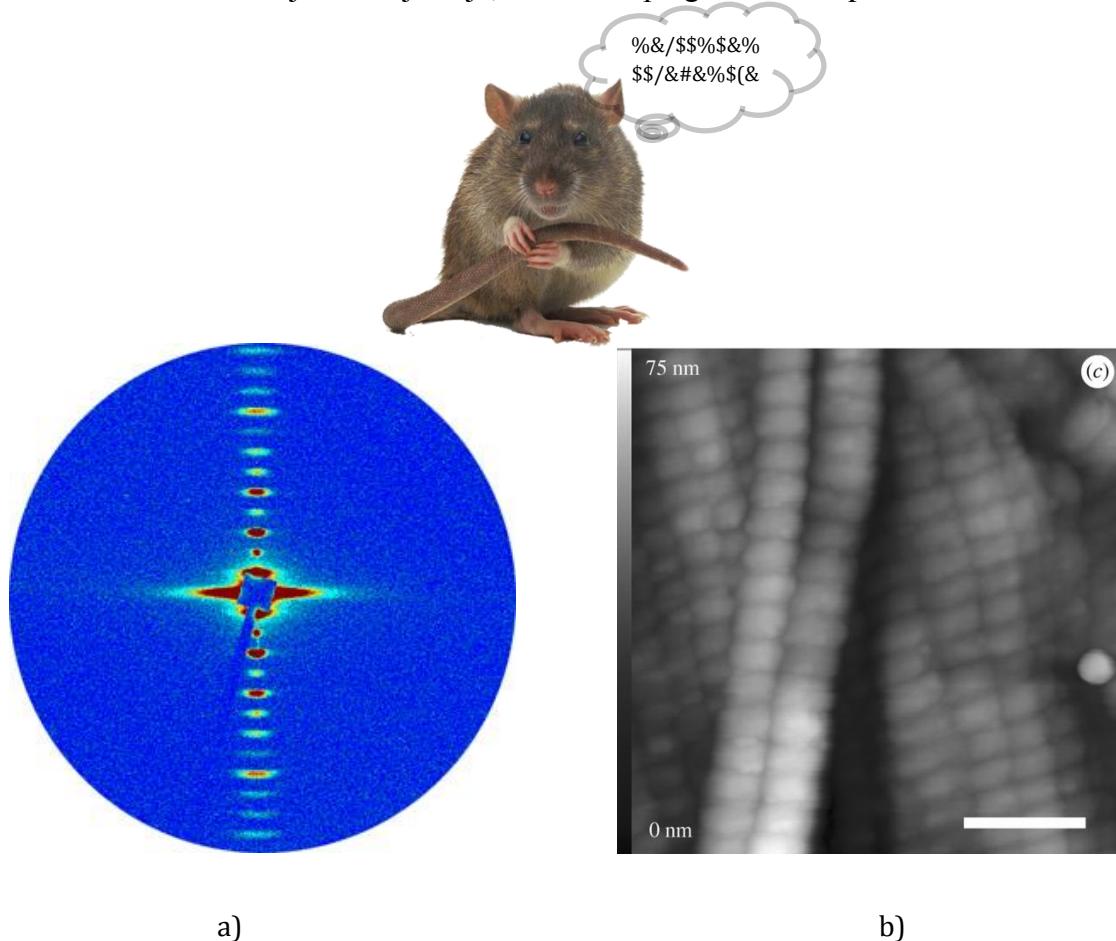
Detektorima se registrira raspršeni i difraktirani intenzitet u određenom dijelu prostora. Imaju prostornu razlučivost, tj. veličinu piksela reda veličine od  $10\text{-}100 \mu\text{m}$ . Time se dobiva kutno razlučivanje dovoljno fino za mjerjenje difuznog raspršenja koje je u pravilu široko rasprostranjeno u recipročnom prostoru.

Kontrola nad detektorom se ostvaruje preko računalnog programa u kojem se može napraviti i jednostavan uvid u snimljeni spektar.

Preliminarna obrada uključuje dvije korekcije detektorskog brojenja. Prvo, tijekom isčitavanja signala s CCDA (charge-couple device) stvara se konstantni elektronički šum (oko 100 izbrojenih događaja, *counta*), tzv. *readout noise*. Taj šum se eliminira tako da se od svakog snimljenog spektra oduzme spektar dobiven bez zračenja. Druga korekcija se odnosi na odgovor detektora na kutno konstantno raspršenje. U tu svrhu se za zračenje energije 8 keV koristi fluorescentno zračenje Fe folije koje daje homogeno raspršenje na detektor. Mjereni podaci se korigiraju za učinkovitost detektora na jednostavan način tako da se podijele s fluorescentnim spektrom.

Položaj direktnog snopa i kutna ili  $\mathbf{q}$  ljestvica na detektoru se određuje iz spektara dobivenih sa standardnih uzoraka (AgBeh, rat-tail (rtt) i sl.). Nakon provedenih svih korekcija i pridruživanja kuta svakom pikselu, vizualnim pregledom 2D spektara se odabiru karakteristični smjerovi u ravnini  $qy$ - $qz$  iz kojih se izvlače 1D presjeci posebno napisanim računalnim programom. Velika prednost ovakvog načina prikupljanja raspršenja dolazi do izražaja kod istraživanja uzoraka s nanočesticama koje su

asferičnog oblika (ili) s anizotropnom vrstom uređenja. Takva morfologija i/ili uređenje se može uočiti već tijekom mjerjenja, vizualnim pregledom 2D spektara.[14]



**Slika 12.** SAXS slika raspršenja X-zračenja (a) standardnog uzorka repa od štakora za kalibraciju postava; zbog pravilnosti rasporeda kolagena (na udaljenosti od 65 nm) od kojih je sačinjen i njegove stabilnosti predstavlja vrlo dobar standard posebno za kalibraciju jednodimenzionalnih detektora. [15]

### 1.5.1. Elektroničke fotoosjetljive ploče

Na isti način kako se upotrebljavaju filmovi, tako se koriste i elektroničke fotoosjetljive ploče. Njihova prednost je u barem deset puta većoj osjetljivosti, a također im je i dinamičko područje mnogo šire. To znači da se čitavo područje od slabih do vrlo jakih refleksa može mjeriti na istoj ploči i da se refleksi mogu pouzdano registrirati za vrijeme iste ekspozicije. Ploče su također u prednosti kod sinhrotronskog zračenja jer su vrlo osjetljive i na kratke valne duljine.

Sličnost filmova i fotoosjetljivih ploča nalazi se u činjenici da se snimanje i odčitavanje izvodi u višestrukom postupku:

-eksponzicija

-procesiranje (očitavanje i pohranjivanje podataka u memoriju računala).

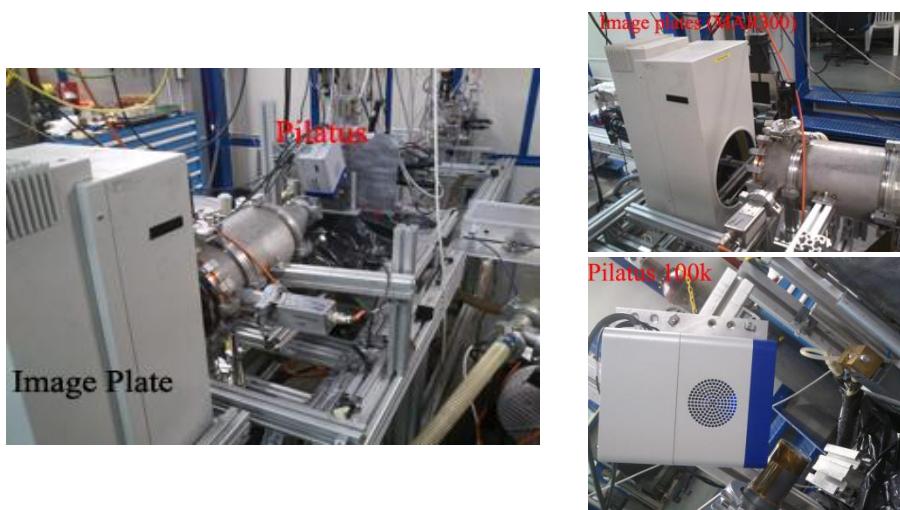
Fotoosjetljive ploče su načinjene tako da se na ravnu plohu nanese tanak sloj anorganskog materijala koji ima centre boje. Fotoni rendgenskih zraka pobude elektron u takvom materijalu u više energijske razine. Dio te energije se emitira u obliku fluorescentnog svjetla u vidljivom području. Znatan dio te energije u materijalu zadrže elektroni uhvaćeni u centre boje. Loša strana je da se spremnjena energija smanji na 50% početne količine.[2]

Dobiveni eksperimentalni SAXS podatci prije same analize podataka nužno trebaju biti kalibrirani. U tu svrhu primjenjuju se različiti standardi od kojih je AgBeh jedan od najčešće korištenih standarda na 2D detektorima. Prednost uporabe standarda je ta što je njegovo strukturno uređenje tijekom vremena uporabe stabilno i nepromjenjivo pri normalnim uvjetima (STP).

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1 SAXS eksperiment

U ovom radu korišteni su podatci prikupljeni u okviru projekta br. 20115315, provedenom na Sinhrotronu Trieste. Eksperimentalni postav koji je korišten na Austrijskoj SAXS liniji je prikazan na slici 13. Eksperimentalni postav je bio pripravljen za simultano snimanje SAXS (eng. Small angle X-Ray Scattering) i WAXS signala u isto vrijeme. Budući da se eksperimentalna postavka nužno mora i kalibrirati, u ovom radu će biti prikazan postupak, kojim se podatci koji su prikupljeni na SAXS detektoru (eksperimentalne vrijednosti) korigiraju da budu što je moguće bliske teorijskim vrijednostima. Za kalibraciju SAXS signala korišten je standardni uzorak AgBeh u obliku praha.



**Slika 13.** Eksperimentalni postav za prikupljanje SAXS i WAXS signala na Austrijskoj SAXS liniji na Sinhrotronu Trieste.

Kao što je na slici prikazano, na poziciji za prikupljanje SAXS signala korišten je detektor Mar300 Image Plate (MarResearch). To je dvodimenzionalni detektor s kružnom aktivnom površinom od 300 mm u promjeru što je ujedno i najveće aktivno područje detektora dostupno na SAXS liniji, s prostornom rezolucijom (veličina piksela) od  $150\mu\text{m}$ . Ovaj detektor ima dva načina rada (180 mm ili 300 mm), ovisno o željenom aktivnom području, koje rezultiraju slikom veličine  $1200 \times 1200$  odnosno  $2000 \times 2000$  piksela. Na poziciji za WAXS signal, postavljen je dvodimenzionalni detektor Pilatus 100k, koji radi na principu brojača pojedinačnih fotona koji dospiju na detektor na osnovu CMOS hibrid piksel tehnologije: X-zrake su direktno transformirane u

električni naboј i obrađene su u CMOS. Novi dizajn detektora nema prisutnih šumova od tzv. „dark currenta“, i odlikuje ga visoko dinamičko područje rada do  $1 \times 10^6$  „counts“a, očitavanje slike manje od 3 ms, te preko 200 slika u sekundi. Energija korištena u eksperimentalnom radu je 8 keV što odgovara valnoj duljini od Cu K $\alpha$  zračenja (1,5418 Å).

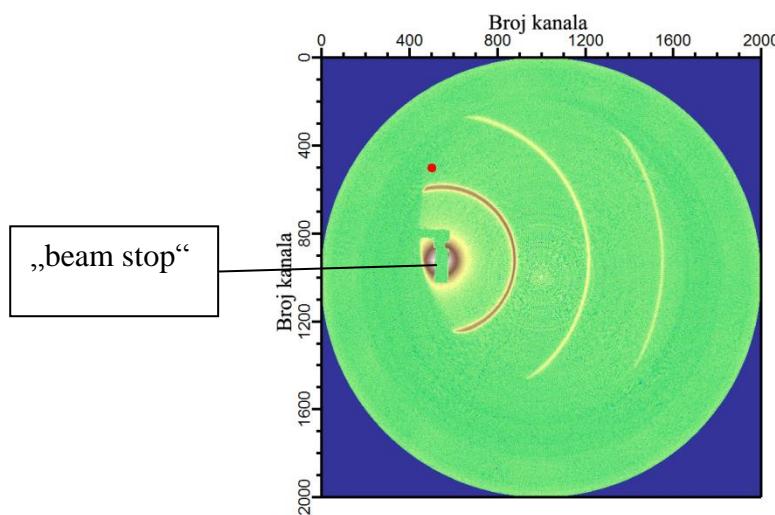
### 3. REZULTATI I RASPRAVA

#### 3.1. Obrada eksperimentalno dobivenih podataka na SAXS detektoru

Podatci prikupljeni za vrijeme provedbe eksperimenta prikupljeni su na detektoru Mar300, a isti su prikazani na slici 14. Sa slike je vidljivo da su intenziteti prikazani u ovisnosti o broju kanala na X i Y osi (dvodimenzionalni detektor).

Rezolucija slike od  $2000 \times 2000$  piksela nije ništa drugo nego u matematičkom smislu matrica dimenzije  $2000 \times 2000$  (kanala) u kojoj se bilježi intenzitet raspršene zrake koja pada na detektor. Očitavanje intenziteta u pojedinim dijelovima detektora se izvode automatski ili ručno ovisno o cilju koji se želi postići. U dostupnoj literaturi se može pronaći očitavanje samo jednog kanala duž cijele dobivene slike. Međutim, u takvim slučajevima upitna je kvaliteta dobivenog konačnog signala radi same statistike koju jedan kanal može pružiti u daljnjoj obradi. Upravo zbog navedenog ovdje će biti prikazana obrada cijele slike u području gdje signal potječe od uzorka, a konačni rezultat je integrirani difrakcijski intenzitet kao jednodimenzionalni signal dobiven primjenom kružne integracije.

Stoga je u prvoj fazi analize potrebno utvrditi približnu poziciju direktnog snopa, tzv. „beam-stop“ poziciju, slika 14 i 15, te se na temelju približne vrijednosti udaljenosti detektor-uzorak, uporabljene energije prilikom mjerjenja (valna duljina zračenja) te korištenog standarda kao izvornih podatka može započeti s procesom kalibracije.

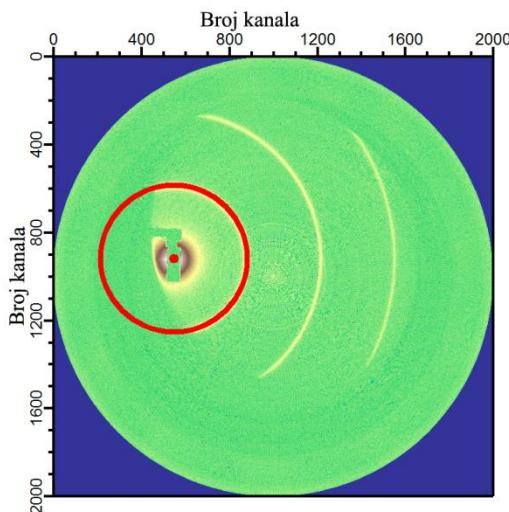


**Slika 14.** 2D SAXS snimka kalibracijskog standarda AgBeh

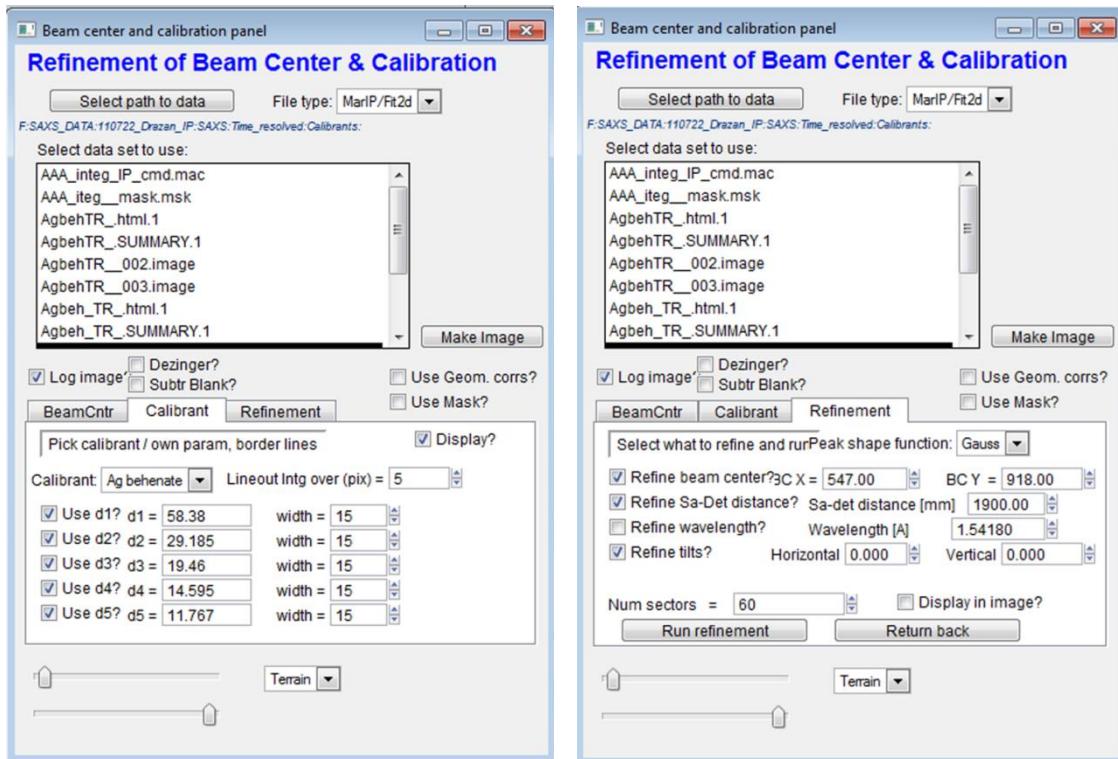
U kalibracijskom postupku provodi se utočnjavanje pozicije „beam stopa“, udaljenosti (detektor-uzorak) kao i nepravilnosti u poziciji samog detektora (vertikalna i

horizontalna nagnutost detektora prema ulaznom snopu upadnog rendgenskog zračenja) u odnosu na ulazni snop X-zraka.

U ovom radu korišten je program IgorPro uz primjenu aplikacije Irena. U programskom paketu Irena (slika 15, 16) na učitanom snimku standarda nakon približnog odabira pozicije „beam-stop“ i udaljenosti definira se standard koji je korišten. AgBeh je standard koji pokazuje Bragg-ove difrakcijske maksimume pri  $d$  vrijednosti: 58,38; 29,185; 19,46; 14,595; 11,767 Å. Stabilnost standarda i točna pozicija difrakcijskih maksimuma omogućava korekciju eksperimentalno dobivenih podataka na teorijske vrijednosti.

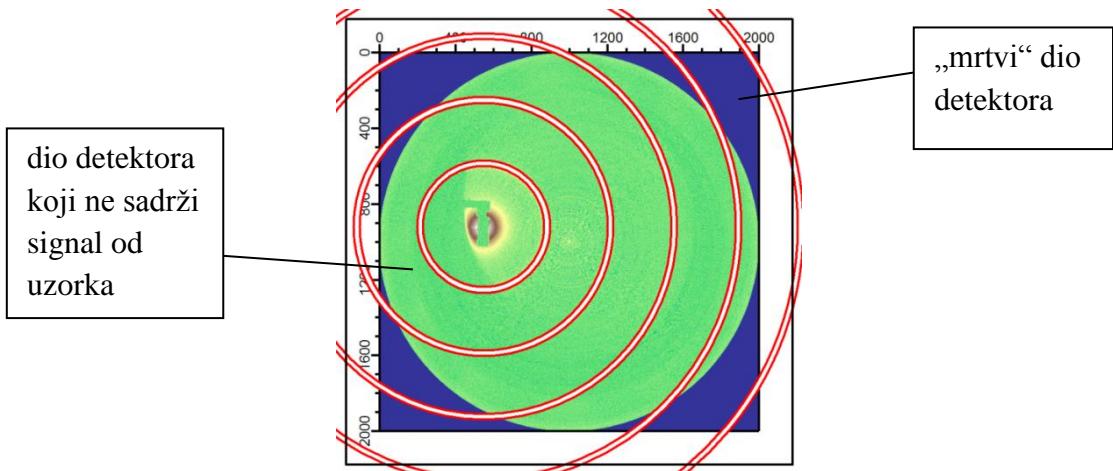


**Slika 15.** Beam-stop pozicija na 2D SAXS snimci kalibracijskog standarda AgBeh



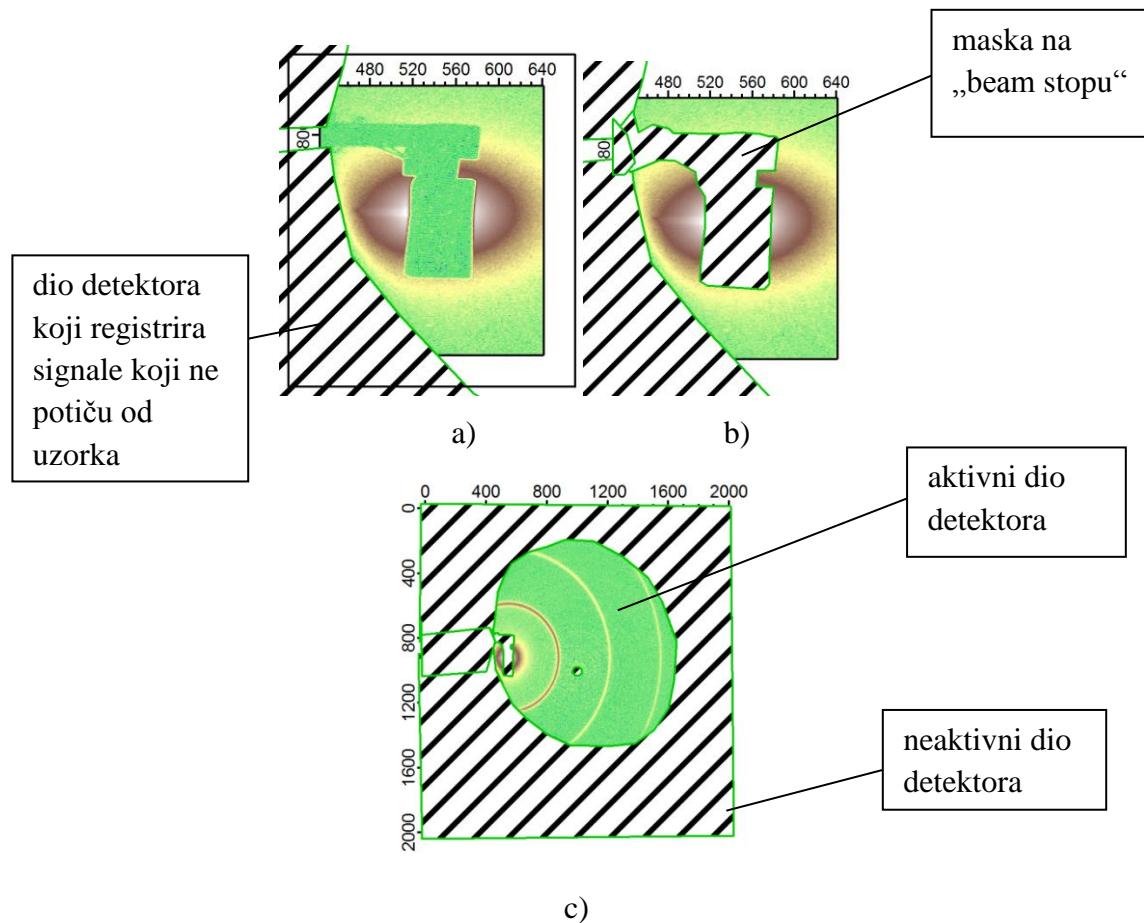
**Slika 16.** Izbornik u programskom paketu za definiranje kalibracijskog standarda i broja difrakcijskih maksimuma koji se pojavljuju u SAXS snimci kao i vrijednosti koje je potrebno korigirati

U ovom primjeru obrade podataka (slika 17) uočeno je da bez uklanjanja dijelova koji ne potiču do samog uzorka a pripadaju analiziranoj slici, unatoč naizgled dobrom slaganju eksperimentalnih podataka sa teorijskim vrijednostima, dobrota slaganja (*engl. goodness of fit*) eksperimentalnih podataka sa teorijskim vrijednostima je jako loša i iznosi svega 52 %.



**Slika 17.** Prikaz usporedbe teorijskih vrijednosti difrakcijskih maksimuma (crveni krugovi) sa eksperimentalno dobivenim vrijednostima

Iz ovoga je vidljivo da je kalibraciju potrebno provesti na način da se svi signali koji ne potiču od samog uzorka isključe iz analize. Ovaj postupak se sprovodi na način da se kreira tzv. maska na detektoru. Maska se postavlja na dijelove slike koji nisu od interesa za analizu, a predstavljaju uglavnom dijelove detektora koji ne primaju nikakav signal (plava boja na slikama 14-17) i dijelovi slike u kojima se signal interferira sa „beam-stopom“ ili sa vakuum cijevi.



**Slika 18.** Priprava maske u kalibracijskom postupku SAXS podataka a) beam stop bez maske, b) beam stop prekriven sa maskom i c) cijeli snimak sa maskom na svim dijelovima koji nisu nužni u analizi podataka

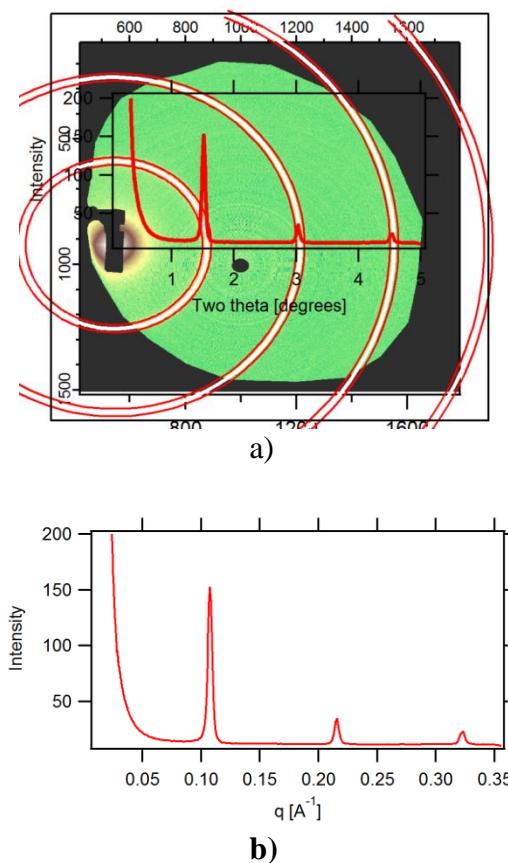
Kalibracijski postupak sproveden sa primjenom pripremljene maske ukazuje da dobivene vrijednosti udaljenosti uzorak-detektor, lateralnog odstupanja i nagiba detektora na direktni snop X-zraka pokazuju vrlo dobro slaganje sa teorijskim vrijednostima za primijenjeni standard AgBeh uz odstupanje od svega 0,19%. Tek nakon sprovedene kalibracije na 2D snimkama može se pristupiti transformaciji u 1D snimke koji se koriste u daljnjoj analizi podataka. Prilikom transformacije

dvodimenzijskih signala u jednodimenzijske difrakcijske slike nužno je odabrati odgovarajući prikaz podatka, koji će se koristiti u daljnjoj analizi.

Podatci koje smo mi dobili prilikom kalibracije:

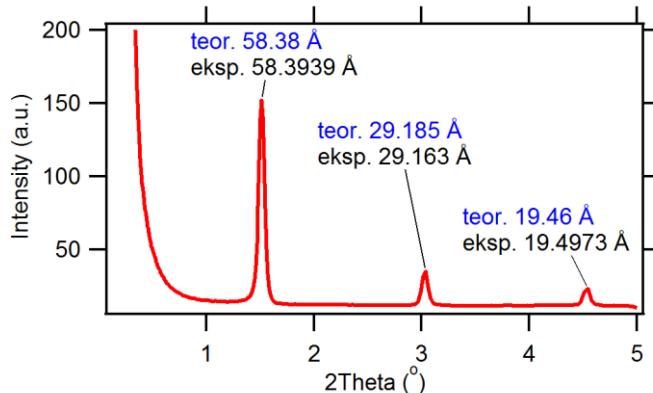
- **Udaljenost uzorak-detektor:** 1895,25 cm
- **Pozicija beam stopa je:** X=543,78 piksela; Y=992,94 piksela
- **Valnu duljinu:** 1,54180 Å
- **Kut:** horizontalni 2,709°; vertikalni 1,273°

Za SAXS podatke je uobičajen prikaz ovisnosti intenziteta o  $q$ -vrijednosti, iako je podatke moguće prikazati kao ovisnosti intenziteta o  $2\Theta$  odnosno  $d$  vrijednosti (slika 19). Nakon provedenog postupka kalibracije eksperimentalnog postava transformacija se sprovodi primjenom kružne integracije pri čemu se dobije jednodimenzijska krivulja raspršenja X-zračenja na standardnom uzorku ali i na svim ostalim snimcima dobivenim u provedenom eksperimentu. Na slici 19 prikazan je rezultat jedne takve konverzije u usporedbi sa dvodimenzijskim signalom (a) ali i izdvojeno (b).



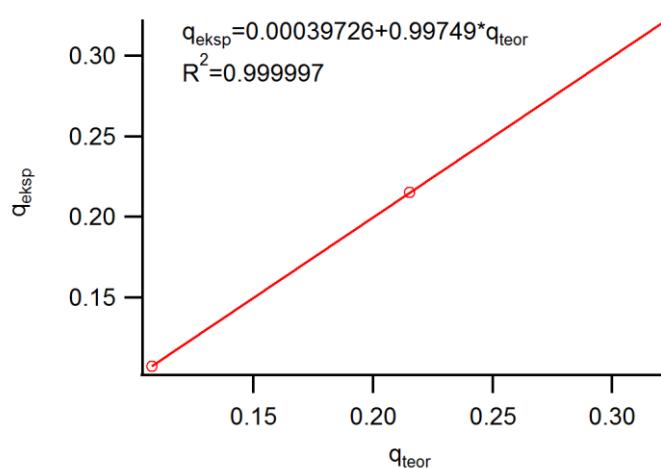
**Slika 19.** Izbornik za transformaciju a) dvodimenzijskih SAXS snimaka u jednodimenzijske snimke kao i b) rezultat pretvorbe u usporedbi sa originalnim 2D snimkom

Tek nakon transformacije dvodimenziskog snimka u jednodimenzisne snimke u dalnjem postupku analize podataka može se pristupiti eventualnim dalnjim korekcijama. Jednodimenzinski snimak kalibracijskog standarda s naglašenim  $d$  vrijednostima dobivenim u eksperimentu kao i teorijskim vrijednostima prikazan je na slici 20.

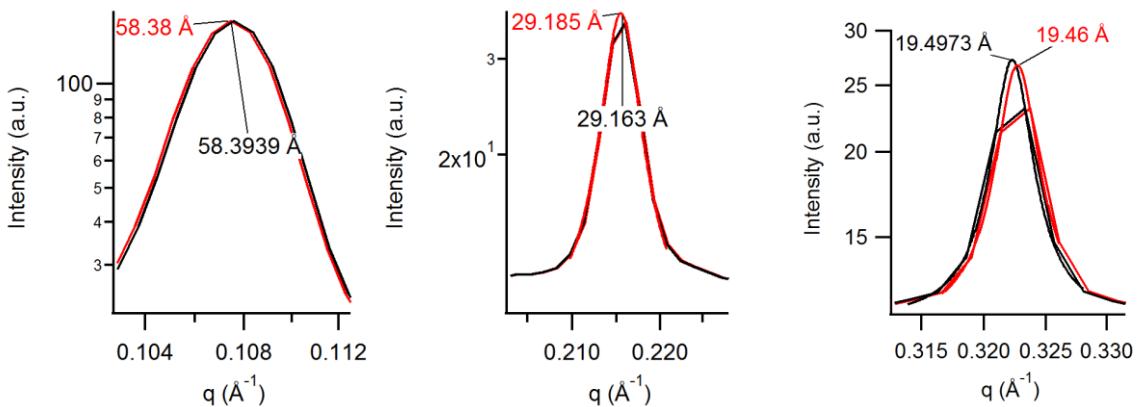


**Slika 20.** Prikaz SAXS 1D snimka s naznačenim  $d$  vrijednostima kao ovisnost o kutu difrakcije/raspršenja  $2\text{Theta}$  (odnosno  $q$  vrijednosti) nakon provedene kalibracije.

Unatoč niskoj vrijednosti odstupanja eksperimentalnih podataka od teorijskih (svega 0,29%) potrebno je provesti dodatni postupak korekcije na teorijske  $q$ ,  $d$  ili  $2\text{Theta}$  vrijednosti za primjenjeni standard. Postupak se svodi na određivanje funkcionalne ovisnosti eksperimentalno mjerene  $q$  vrijednosti i njoj pripadajuće teorijske vrijednosti. Svrha ovog postupka je da se eksperimentalne pozicije na kojima se pojavljuju difrakcijski maksimumi korigiraju i postave na teorijske vrijednosti.



**Slika 21.** Korekcija eksperimentalno dobivene  $q$  vrijednosti ( $q_{\text{exp}}$ ) na teorijsku  $q$  vrijednost ( $q_{\text{teor}}$ ).



**Slika 22.** Korigirane vrijednosti eksperimentalno dobivene  $q$  vrijednosti na teorijske vrijednosti

Završetkom prikazane kalibracije i korekcije za poziciju na kojoj se javlja, difrakcijski maksimumi, odnosno maksimumi raspršenja primjenjuju se na sve dobivene rezultate u kojem je korišten isti eksperimentalni postav. Dalnja procedura obrade podataka zahtijeva još cijeli niz korekcijskih postupaka, a koji se nužno moraju sprovesti prije pristupanja procesu modeliranja. Međutim, ovaj dio analize podataka biti će dio drugih radova.

#### **4. ZAKLJUČAK**

Kalibracija eksperimentalnog postava za SAXS mjerjenja može se provesti primjenom različitih standarda. U ovom radu korišteni standard AgBeh, zahvaljujući pravilnom strukturnom uređenju kao i dimenziji jedinične celije AgBeh-a (u iznosu od 58,38 nm) čini ga vrlo dobrom i pogodnim standardom. Difrakcijska slika AgBeh-a u korištenom eksperimentalnom postavu je vrlo jasna, sa dobro izraženim i razlučenim difrakcijskim maksimumima. S obzirom na dimenziju jedinične celije, opravdano je korištenje ovog standarda u SAXS postavima u kojima je udaljenost uzorak-detektor do 2 m, odnosno uz rezoluciju od 100 do 0,1 nm. Ravnomjerna radijalna distribucija difrakcijskih signala, ovaj standard čini iznimno korisnim za kalibraciju postava u kojima je korišten dvodimenzijski detektora.

## 5. LITERATURA

1. S. Popović, *Otkriće rendgenskih zraka, njihova svojstva i primjene*, Prirodoslovno-matematički fakultet, fizički odsjek, Zagreb 1996.
2. I. Vicković, *Difrakcijske metode određivanja kristalnih struktura*, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb 1996.
3. [www.ffri.uniri.hr/datoteke/Neda%20Fanuko/prezentacija\\_1\\_5.ppt](http://www.ffri.uniri.hr/datoteke/Neda%20Fanuko/prezentacija_1_5.ppt) (4.6.2012.)
4. <http://users.aber.ac.uk/ruw/teach/334;bravais.php> (24.7.2012.)
5. F. M. Brückler, *Millerovi indeksi. Prostorne grupe*, predavanje, PMF-MO, Zagreb, 2008
6. [http://books.google.hr/books?id=UBR\\_5B6KUv4C&pg=PA29&lpg=PA29&dq=weisw+parameters&source=bl&ots=-TaCjQeSnm&sig=dl-gadsyQ92wZ61\\_zIdJYap12XU&hl=hr#v=onepage&q=weiss%20parameters&f=false](http://books.google.hr/books?id=UBR_5B6KUv4C&pg=PA29&lpg=PA29&dq=weisw+parameters&source=bl&ots=-TaCjQeSnm&sig=dl-gadsyQ92wZ61_zIdJYap12XU&hl=hr#v=onepage&q=weiss%20parameters&f=false) (2.9.2012.)
7. Fahrudin Smajlović, *Konvencionalne radiološke metode*, Fakultet zdravstvenih studija, Sarajevo 2009.
8. [http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/funkma/werkstoffe/methoden/xrd\\_en.html](http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/funkma/werkstoffe/methoden/xrd_en.html) [30.8.2012.]
9. [http://www.riteh.uniri.hr/zav\\_katd\\_sluz/zm/pdf/nastava/materijali\\_I/skripta/skskip-lekcija\\_6%28mtrI%29.pdf](http://www.riteh.uniri.hr/zav_katd_sluz/zm/pdf/nastava/materijali_I/skripta/skskip-lekcija_6%28mtrI%29.pdf) (12.6.2012.)
10. [http://en.wikipedia.org/wiki/Compton\\_scattering](http://en.wikipedia.org/wiki/Compton_scattering) (5.5.2012.)
11. [http://phy.grf.unizg.hr/media/download\\_gallery/4\\_Comptonov%20efekt%20predpre.pdf](http://phy.grf.unizg.hr/media/download_gallery/4_Comptonov%20efekt%20predpre.pdf) (5.5.2012.)
12. <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/MATEKAR%203-1%20i%203-2%20Difrakcijske%20i%20mikroskopske%20metode.pdf> (15.6.2012.)
13. O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London 1982., str. 3-12
14. K. Salamon, *Raspršenje x-zračenja s površina pri malom upadnom kutu: istraživanje nanostrukture i morfologije površinskih tankih heterogenih slojeva*, doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2009
15. M. Janko, A. Zink, A. M. Gigler, W. M. Heckel, R. W. Stark, *Nanostructure and mechanics of mummified type I collagen from the 5300-year-old Tyrolean Iceman*, Proc. R. Soc. B 7 August 2010 vol. 277 no. 1692, str. 2301-2309